

円錐交差の効果

(東北大院理・ミュンヘン工科大*)

○安部真由美, 大槻幸義, 藤村勇一, Wolfgang Domcke*

【序論】超高速光化学過程において、円錐交差を通じた内部転換の重要性が指摘されている[1]。視物質ロドプンのレチナール基のシス・トランス光異性化は生体内超高速光化学過程の一つである[2]。フェムト秒分光実験から異性化は200 fsでおこり、生成物が高い量子収率で得られることが示されている。円錐交差を含む2電子状態モデルを用いた過渡吸収スペクトルの解析では、反応物と生成物に由来した吸収および、非断熱遷移による分布のコヒーレントな低振動数成分が半定量的に再現されている[3]。我々はこのモデルを用いた核波束ダイナミクス計算で、結合モード励起と円錐交差付近での非断熱遷移の関係を解析した。その結果、結合モード励起によって核波束は強く位相緩和されることが示された。このことから結合モードの励起を抑制することにより、位相緩和をレーザー制御できる可能性がある。本研究では、最適制御法に基づき、レーザーを使った円錐交差後の波束制御機構を解析する。

【モデルポテンシャル】レチナールの異性化反応の2次元モデルポテンシャルは、異性化の回転座標に対応した有効異性化反応座標 (ϕ) とポリエーテル鎖の伸縮振動に対応した有効結合モード (x) からなる。図1に電子基底状態と電子励起状態の断熱ポテンシャル曲面を示す。レチナール基の11-cis 体および all-trans 体は、それぞれ電子基底ポテンシャル曲面上の $(\phi, x)=(0, 0)$ および $(\phi, x)=(\pi, 0)$ に対応し、 $(\phi, x)=(\pi/2, 0)$ に円錐交差点を持つ。

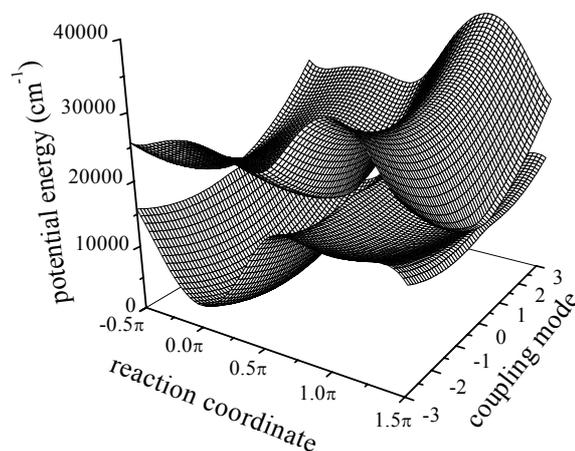
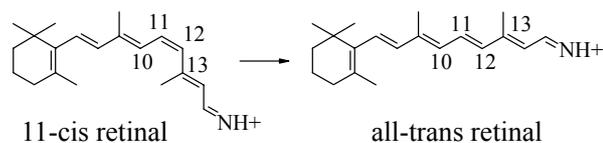


図1 断熱ポテンシャル曲面

【最適制御法】系のハミルトニアンは $H' = H_0 - \mu E(t)$ で与えられる。ここで、 H_0 は分子ハミルトニアン、 $E(t)$ は電場、 μ は遷移双極子モーメントである。終時刻 t_f での目的状態を指定する、ターゲット演算子 W を導入する。パルスエネルギーを抑制するペナルティ項と Schrödinger 方程式の拘束条件を加えて、目的汎関数 J を定義する。

$$J = \langle \Psi(t_f) | W | \Psi(t_f) \rangle - \frac{1}{\hbar A} \int_0^{t_f} dt \{ E(t) \}^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{t_f} dt \langle \xi(t) | \left\{ i \hbar \frac{\partial}{\partial t} - H' \right\} | \Psi(t) \rangle \right].$$

ここで A はペナルティ項に重みをかける係数、 $|\xi(t)\rangle$ はラグランジュ未定乗数である。最適パルスが目的汎関数 J に極値を与える条件から、最適パルス $E(t)$ およびラグランジュ未定乗数 $|\xi(t)\rangle$ に関する方程式が得られる。

$$E(t) = -A \text{Im} \langle \xi(t) | \mu | \Psi(t) \rangle, \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\xi(t)\rangle = H' |\xi(t)\rangle, \quad |\xi(t_f)\rangle = W |\Psi(t_f)\rangle.$$

これらの式と Schrödinger 方程式を連立して解くことにより、最適制御パルスが得られる。但し、11-cis 体の最低振動状態を初期状態とする。

【結果】予備計算として、電子励起状態への分布の遷移確率を最大にする最適電場を求めた。目的時刻を $t_f = 200$ fs とした場合の結果を図 2 に示す。上図は最適電場を、下図は基底状態 (実線) と励起状態 (点線) の分布の時間発展を表す。終時刻において 80% 以上分布を目的状態である電子励起状態へ遷移させることができた。

最適パルスの構造 (制御機構) は①ペナルティ最小化と②非断熱遷移確率の最小化から理解できる。①ペナルティは電場振幅の二乗で表されている。同じパルス面積ならば、平坦な包絡線構造を持つ方がペナルティを低く抑えられる。実際、図 2 の最適パルスは変調のない滑らかな包絡線を持つ。一方、②非断熱遷移による励起分布の減少を防ぐためには、励起波束の確率分布がポテンシャル交差まで広がらなければよい。そのような局在化した波束は複数の振動状態の重ね合わせで生成される。この振動状態の数によって、パルスのエネルギー幅が決められる。パルスの時間幅はエネルギー幅の逆数によって求められ、時間幅は約 100 fs である。このようなパルスを終時刻付近で発振させるという要請から、図 2 に見られるように、最適パルスは 100 fs 以降に大きな振幅を持つ。

当日は、11-cis 体から直接励起できない all-trans 体の波束制御の結果も議論する。1次元モデルを使った準備評価での結果[4]と合わせて、円錐交差を通じた波束制御の可能性を考察する。

【参考文献】

- [1] W. Domcke, B. Stock, *Adv. Chem. Phys.*, **100**, 1 (1997)
- [2] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *Science*, **266**, 422 (1994)
- [3] S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1146 (2000)
- [4] Y. Ohtsuki, K. Ohara, M. Abe, K. Nakagami, Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 525 (2003)

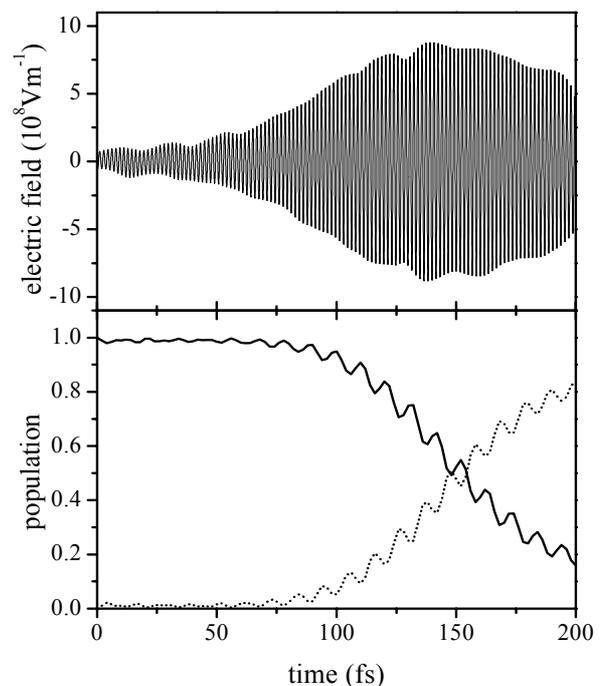


図 2 最適制御パルスと分布の時間変化